

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-19842
(P2001-19842A)

(43) 公開日 平成13年1月23日 (2001.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
// C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	Z

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-174700 (P2000-174700)
 (62) 分割の表示 特願平3-45249の分割
 (22) 出願日 平成3年3月11日 (1991.3.11)

(71) 出願人 000000941
 鐘淵化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 (72) 発明者 藤田 雅幸
 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2番63号
 (72) 発明者 本間 道英
 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2番63号
 (72) 発明者 若林 宏
 兵庫県神戸市垂水区舞子台2丁目8番B-102
 (74) 代理人 100059225
 弁理士 蔦田 瑋子 (外1名)

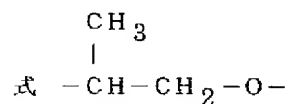
(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【目的】 優れた耐候性、耐熱性を有する硬化性組成物を提供すること。

【構成】 本発明の硬化性組成物は、重合主鎖が

【化1】

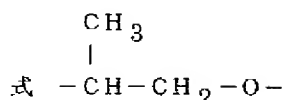


で示される繰り返し単位を含有し、水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって、Mw/Mnが1.6以下で数平均分子量が6,000以上であるオキシプロピレン重合体、及びヒンダードフェノール系あるいはヒンダードアミン系の酸化防止剤を含有する硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 重合主鎖が

【化1】



で示される繰り返し単位を含有し、水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって、 M_w/M_n が1.6以下で数平均分子量が6,000以上であるオキシプロピレン重合体、及び(B)酸化防止剤を含有する硬化性組成物。

【請求項2】(A) 成分の重合体の M_w/M_n が1.5以下である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】(A) 成分の重合体の数平均分子量が6,000~30,000である請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】(A) 成分の重合体においてケイ素原子含有基が分子鎖末端に存在する請求項1~3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反応性ケイ素基を含有するオキシプロピレン重合体、及び酸化防止剤を含有する新規な硬化性組成物に関する。

【0002】

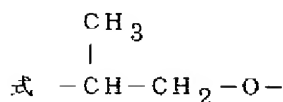
【従来の技術と発明が解決しようとする課題】反応性ケイ素基（水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基であって、シロキサン結合を形成し得る基）を有するオキシプロピレン重合体は、液状の重合体となり得るもので湿分等により室温で硬化してゴム状硬化物を生じる。このため、この重合体は建築物の弾性シーラント等に用いられている。この重合体の使用に際しては、硬化物の耐候性や耐熱性を改善するために酸化防止剤を添加した組成物として用いられることがある。

【0003】本発明者らは、耐候性の優れた反応性ケイ素基を有するオキシプロピレン重合体を含有する硬化性組成物の検討を行なった結果、オキシプロピレン重合体として分子量分布の狭いものを用いると、さらに耐候性や耐熱性が改善されることを見出し本発明に至った。

【0004】

【課題を解決するための手段と作用】本発明の硬化性組成物は、(A) 重合主鎖が

【化2】



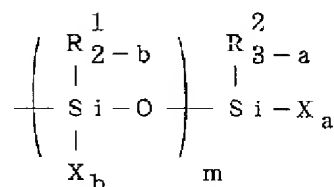
で示される繰り返し単位を含有し、水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基（反応性ケイ素基）を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって、 M_w/M_n （重量平均分子量/数平均分子量）が1.6以下で数平均分子量（ M_n ）が6,000以上であるオキシプロピレン重合体、及び(B)酸化防止剤を含有してなる。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明でいう反応性ケイ素基は特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば、下記一般式、化3で表わされる基が挙げられる。

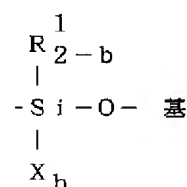
【0006】

【化3】



[式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基または $(R')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0、1、2または3を、 b は0、1または2をそれぞれ示す。また、 m 個の

【化4】



における b は異なってもよい。 m は0~19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。]

【0007】上記 X で示される加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカ

プト基およびアルケニルオキシ基が好ましいが、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からメトキシ基等のアルコキシ基が特に好ましい。

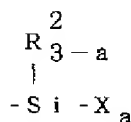
【0008】この加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1〜3個結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1〜5であるのが好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

【0009】反応性ケイ素基中に、ケイ素原子は1個あってもよく、2個以上あってもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には、20個程度あってもよい。

【0010】なお、下記一般式、化5で表わされる反応性ケイ素基が、入手容易の点からは好ましい。

【0011】

【化5】



(式中、 R^1 、 X 、 a は前記と同じ。)

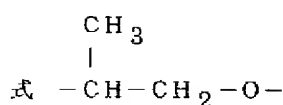
【0012】また、上記一般式、化3における R^1 および R^2 の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、 R^1 がメチル基やフェニル基などである $(\text{R}^1)_3\text{SiO}$ で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^3 としてはメチル基が特に好ましい。

【0013】反応性ケイ素基はオキシプロピレン重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは1.1〜5個存在するのがよい。重合体1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不充分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。

【0014】反応性ケイ素基はオキシプロピレン重合体分子鎖の末端に存在してもよく、内部に存在してもよい。反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在すると、最終的に形成される硬化物に含まれるオキシプロピレン重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

【0015】本発明の重合体における重合主鎖を構成するオキシプロピレン重合体は、

【化6】



で示される繰り返し単位を含有するものである。このオキシプロピレン重合体は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物であってもよい。

い。また、他の単量体単位等が含まれていてもよいが、化6に表される単量体単位が重合体中に50重量%以上、好ましくは80重量%以上存在することが好ましい。

【0016】このオキシプロピレン重合体の数平均分子量(M_n)としては6,000以上のものが有効に使用されうるが、好ましくは、6,000〜30,000の数平均分子量を有するものがよい。さらに、このオキシプロピレン重合体においては、重量平均分子量と数平均分子量との比(M_w/M_n)が1.6以下であり、極めて分子量分布が狭い(単分散性が大きい)。 M_w/M_n の値は好ましくは1.5以下であり、さらに好ましくは1.4以下である。分子量分布は、各種の方法で測定可能であるが、通常ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)法での測定が一般的である。このように数平均分子量が大きいにもかかわらず分子量分布が狭いので、本発明の組成物は、硬化前においては粘度が低く取扱いが容易であり、硬化後においては良好なゴム状弾性挙動を示す。

【0017】本発明の(A)成分である反応性ケイ素基を有するオキシプロピレン重合体は、官能基を有するオキシプロピレン重合体に反応性ケイ素基を導入することによって得るのが好ましい。

【0018】高分子量で分子量分布が狭く、官能基を有するオキシプロピレン重合体は、オキシプロピレンの通常の重合法(苛性アルカリを用いるアニオン重合法)やこの重合体を原料とした鎖延長反応方法によって得ることはきわめて困難であるが、特殊な重合法である特開昭61-197631号、特開昭61-215622号、特開昭61-215623号、特開昭61-218632号、特公昭46-27250号および特公昭59-15336号などに記載された方法により得ることができる。なお、反応性ケイ素基を導入すると、分子量分布は導入前の重合体に比較し広がる傾向にあるので、導入前の重合体の分子量分布はできるだけ狭いことが好ましい。

【0019】反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0020】(1)末端に水酸基等の官能基を有するオキシプロピレン重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、次いで、得られた反応生成物に加水分解性基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

【0021】(2)末端に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基(以下、Y官能基という)を有するオキシプロピレン重合体に、このY官能基に対して反応性を示す官能基(以下、Y'官能基という)及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

【0022】このY'官能基を有するケイ素化合物としては、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメ

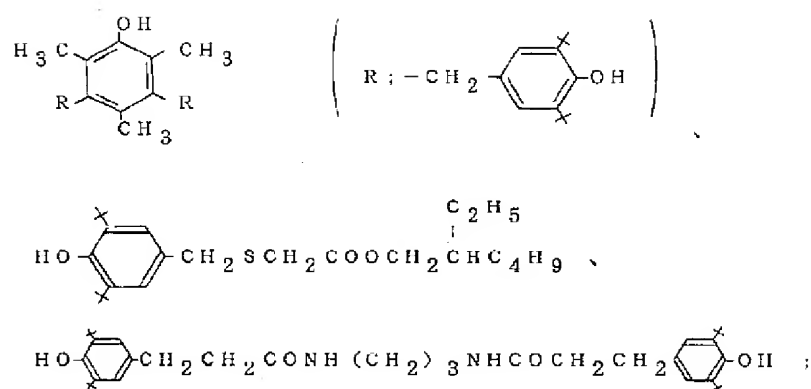
トキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのようなアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのようなメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのようなエポキシシラン類；ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどのようなビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロプロピルトリメトキシシランなどのような塩素原子含有シラン類； γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなどのようなイソシアネート含有シラン類；メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシランなどのようなハイドロシラン類などが具体的に例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0023】以上の方法のなかで、(1)の方法、または(2)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法、が好ましい。

【0024】(B)成分である酸化防止剤は、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系のものを使用することが好適である。これらの具体例としては、大成社発行の『酸化防止剤ハンドブック』、シーエムシー（株）発行の『高分子材料の劣化と安定化』（第235～242頁）等に記載されている種々のものが挙げられるが、これらによって限定されるものではない。

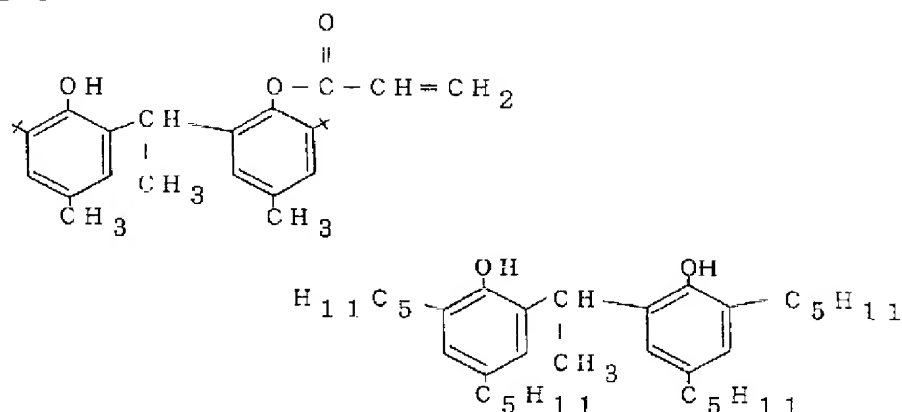
【0025】すなわち、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ（又はジ又はトリ）（ α -メチルベンジル）フェノール、2, 2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-アミルハイドロキノン、トリエチレングリコールビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオールビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオ

ネート〕、2, 4-ビス-（n-オクチルチオ）-6-（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ）-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2, 2-チオジエチレンビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オクタデシル-3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド）、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネートジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、ビス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル）カルシウム、トリス-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-イソシアヌレート、2, 4-ビス〔（オクチルチオ）メチル〕-O-クレゾール、N, N'-ビス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニル〕ヒドラジン、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト、2-（5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-〔2-ヒドロキシ-3, 5-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）フェニル〕-2H-ベンゾトリアゾール、2-（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、メチル-3-〔3-tert-ブチル-5-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート-ポリエチレングリコール（分子量約300）との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-2-n-ブチルマロン酸ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、アデカア-ガス（株）製であるMark AO-30、Mark AO-80；Ciba Geigy（株）製であるIrganoxMD 1024、Irganox 1425、Irganox 245、
【化7】



S. F. O. S (株) 製であるAntioxidant
HPM-12; Schenectady (株) 製である
Isonox 129; 住友化学 (株) 製であるSa
milizerGM、SumilizerGA-80、
【化8】

Uniroyal (株) 製であるNaugardXL-
1; その他、
【化9】

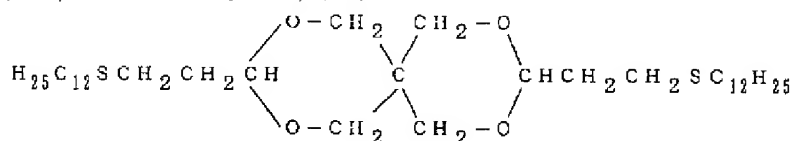


などが挙げられる。

【0026】また、ヒンダードアミン系の酸化防止剤と
しては、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチ
ル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル
ピペリジン重縮合物、ポリ[6-(1,1,3,3-
テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジ
ン-2,4-ジイル]、(2,2,6,6-テトラメチル
-4-ピペリジル)イミノヘキサメチレン[(2,
2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミ
ノ]、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレ
ンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,
2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミ

ノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ビス
(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)
セバケート、コハク酸-ビス(2,2,6,6-テトラ
メチル-4-ピペリディニル)エステル、Ciba G
eigy (株) 製であるIrgafos 168; Sa
ndoz (株) 製であるSandstab P-EP
Q; ACC (株) 製であるCyanox 1790; B
org Warner (株) 製であるUltranox
626; アデカアーガス (株) 製であるMark P
EP-36; 住友化学 (株) 製である

【化10】



などが挙げられる。

【0027】上記酸化防止剤の使用量としては特に限定

はないが、(A)成分である反応性ケイ素基含有オキシ
プロピレン重合体100重量部(以下、単に「部」とい

う)に対して、0.01~10部であるのが好ましく、0.1~5部であるのがさらに好ましい。酸化防止剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。特に、ヒンダードフェノール系のものとヒンダードアミン系のものとを混合して用いるのが好ましい。

【0028】本発明の組成物を硬化させるにあたっては、硬化触媒を使用してもしなくてもよい。硬化触媒を使用する場合には、従来公知のものを広く使用することができる。その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリシアセチルアセトナート、アルミニウムトリシアセチルアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7(DBU)などのアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤；などのシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0029】これらの硬化触媒の使用量は、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対して0.1~20部程度が好ましく、1~10部程度が更に好ましい。反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体に対して硬化触媒の使用量が少なすぎると、硬化速度が遅くなり、また硬化反応が十分に進行しにくくなるので、好ましくない。一方、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体に対して硬化触媒の使用量が多すぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ

にくくなるので好ましくない。

【0030】反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体は、種々の充填剤を混入する事により変性しうる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油およびシラスバルーンなどの如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤が例示される。

【0031】これら充填剤で強度の高い硬化組成物を得たい場合には、主にフュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレイ、クレイ、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対し、1~100部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対し5~200部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

【0032】本発明の硬化性組成物においては、可塑性を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするのでより有効である。この可塑性としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどの如きフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの如き脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどの如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの如き脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑性類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑性剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、ポリブテン、塩素化パラフィン類などの可塑性剤が単独又は2種類以上の混合物の形で任意に使用できる。可塑性量は、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対し、0~100部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

【0033】本発明の硬化性組成物の調整法には特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用されうる。また、これら成分を適当に組合わせることにより、1液型や2液型の配合物をつくり使用することもできる。

【0034】本発明の硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。

【0035】本発明の硬化性組成物を使用するに際しては、更に、必要に応じて、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能である。

【0036】本発明の硬化性組成物は弾性シーラントとして特に有用であり、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤として使用しうる。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。更に、食品包装材料、注型ゴム材料、型取り用材料、塗料としても有用である。

【0037】

【発明の効果】本発明の組成物は、(A)成分として分子量分布の広い重合体を用いた組成物に比較して、硬化物の耐熱性や耐熱性が優れたものになる。

【0038】なお、本発明の硬化性組成物において(A)成分として使用される反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体は、数平均分子量が大きいにもかかわらず分子量分布が狭い。従って、本発明の組成物は、硬化前においては、同一分子量で分子量分布の広い従来の反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体を含む組成物と比べて粘度が低く取扱いが容易である。

【0039】このように硬化前の粘度が低いので、作業性が良いだけでなく、多量の充填剤を配合できて優れた室温硬化性組成物を得ることができる。

【0040】さらに、耐酸性などの耐薬品性が予想外に大幅に改善され、耐水性も優れている。

【0041】

【実施例】本発明をより一層明らかにするために、以下に実施例を掲げる。

【0042】合成例1

1. 5リットル耐圧ガラス製反応容器に分子量15,000のポリオキシプロピレントリオール(Mw/Mn=1.38、粘度89ポイズ)401g(0.081当量)を仕込み、窒素雰囲気下にした。

【0043】137℃で、滴下漏斗からナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液19.1g(0.099当量)を滴下し、5時間反応させた後、減圧脱揮した。窒素雰囲気下にもどし塩化アリル9.0g(0.118

当量)を滴下、1.5時間反応させた後、さらにナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液5.6g(0.029当量)と塩化アリル2.7g(0.035当量)を用いてアリル化をおこなった。

【0044】この反応物をヘキサンに溶かしケイ酸アルミニウムで吸着処理した後、ヘキサンを減圧除去すると311gの黄色透明なポリマーが得られた(粘度68ポイズ)。

【0045】このポリマー270g(0.065当量)を耐圧ガラス製反応容器に仕込み、窒素雰囲気下にした。塩化白金酸の触媒溶液($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 25gをイソプロピルアルコール500gに溶かした溶液)0.075mlを添加後、30分攪拌した。ジメトキシメチルシラン6.24g(0.059当量)を滴下漏斗より加え、90℃で4時間反応させた後、脱揮すると260gの黄色透明なポリマーが得られた。

【0046】合成例2

攪拌機付きフラスコに数平均分子量15,000のポリオキシプロピレントリオール(Mw/Mn=1.38、粘度89ポイズ)220g(0.0447当量)とジラウリン酸ジブチルスズ0.02gを仕込み、窒素雰囲気下で η -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン8.45g(0.0447当量)を室温で滴下した。滴下終了後、75℃で1.5時間反応させた。IRスペクトルを測定し、 2280 cm^{-1} 付近のNCO吸収の消失と 1730 cm^{-1} 付近のC=O吸収の生成を確認した後、反応を終了させた。213gの無色透明のポリマーが得られた。

【0047】比較合成例1

数平均分子量が3,000のポリオキシプロピレングリコール420gと数平均分子量が3,000のポリオキシプロピレントリオール80gとを、窒素置換された耐圧ガラス製反応容器に仕込んだ。水酸化ナトリウム40gを加え、60℃で13時間反応させた後、ブロモクロルメタン19gを60℃で10時間反応させた。(得られたポリマーのMw/Mnは2.1であり、粘度は385ポイズであった。)

続いて、塩化アリル15gを加え36時間反応をおこなった。反応終了後、減圧にして揮発物質を除去した。

【0048】内容物をビーカーにとり出しヘキサンに溶かした。ケイ酸アルミニウムで吸着処理した後、ヘキサンを減圧除去した。

【0049】このポリマー500gを窒素置換された反応容器に仕込み、塩化白金酸の触媒溶液($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 25gをイソプロピルアルコール500gに溶かした溶液)0.03gを添加した後、ジメトキシメチルシラン12gを加えて80℃で4時間反応させた。反応終了後、減圧にして揮発物質を除去すると淡黄色透明なポリマーが550g得られた。

【0050】合成例1、2および比較合成例1で得られ

たポリマーの粘度をB型粘度計 (BMタイプローターNo. 4、12rpm) を用いて、23℃で測定した。また、各ポリマーの数平均分子量 (Mn) と分子量分布 (Mw/Mn) をGPCにより分析した。GPCは、ポリスチレンゲル (東ソー株式会社製) を充填したカラム

に留出溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、オープン温度40℃で分析した。その結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

重 合 体	粘 度 (ポイズ)	数 平 均 分 子 量 (Mn)	分 子 量 分 布 (Mw/Mn)
合成例1	88	1.8×10^4	1.5
合成例2	150	1.7×10^4	1.4
比較合成例1	380	1.8×10^4	2.3

【0052】実施例1および比較例1

合成例1あるいは比較合成例1で得られたポリマー100部に対し、ヒンダードフェノール系酸化防止剤として大内新興化学工業 (株) 製のNOCRAC SPを1部、CIBA-GEIGY (株) 製のTINUVIN 327を1部、及びヒンダードアミン系酸化防止剤として三共 (株) 製のサノールLS770を1部、硬化触媒としてオクチル酸スズ3部、ラウリルアミン0.5部を加え、均一に混練した。得られた組成物のうち、実施例1の組成物 (合成例1のポリマーを用いたもの) は、比較例1の組成物 (比較合成例1のポリマーを用いたもの) と比べて粘度が低く、取扱いが容易であった。

【0053】これらの組成物を用いて、厚さ3mmのシートを作成した後、23℃で2日間、さらに50℃で3日間養生した。サンシャインWOMにより、この硬化組成物の評価を行なったところ、実施例1の組成物は、7

20時間後に表面が少し溶解した。一方、比較例1の組成物は480時間後に表面が少し溶解した。

【0054】参考例

合成例1あるいは比較合成例1で得られたポリマー100部に対して、オクチル酸スズ3部、ラウリルアミン0.5部を加え、均一に混練した。

【0055】これらの組成物を用いて、厚さ3mmのシートを作成した後、23℃で2日間、さらに50℃で3日間養生した。サンシャインWOMにより、この硬化組成物の評価を行なったところ、いずれも72時間後に表面が少し溶解した。

【0056】実施例2

合成例1で得られたポリマーに代えて、合成例2で得られたポリマーを用い、実施例1と同様に硬化性組成物を得た。この組成物の硬化物は、実施例1のものと同様の優れた耐候性を有していた。